

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 350 691
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89111540.4

(22) Anmeldetag: 24.06.89

(51) Int. Cl.4: **C07D 213/80** , **A01N 43/40** ,
A01N 43/54 , **A01N 43/42** ,
C07D 213/70 , **C07D 213/64** ,
C07D 213/79 , **C07D 213/85** ,
C07D 213/68 , **C07D 215/22** ,
C07D 215/48

(30) Priorität: 15.07.88 DE 3823991

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.01.90 Patentblatt 90/03

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

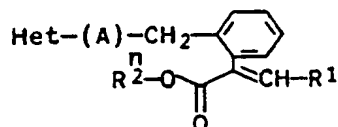
(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Schuetz, Franz, Dr.**
Budapester Strasse 45
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Kuekenhoechner, Thomas, Dr.**

Seidelstrasse 2
D-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: **Wild, Jochen, Dr.**
An der Marlach 7
D-6705 Deidesheim(DE)
Erfinder: **Sauter, Hubert, Dr.**
Neckarpromenade 20
D-6800 Mannheim(DE)
Erfinder: **Ammermann, Eberhard, Dr.**
Sachsenstrasse 3
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Lorenz, Gisela, Dr.**
Erlenweg 13
D-6730 Neustadt(DE)

(54) **Heterocyclisch substituierte alfa-Aryl-acrylsäureester und Fungizide, die diese Verbindungen enthalten.**

(57) **Heterocyclisch substituierte α -Aryl-acrylsäureester der allgemeinen Formel**



in der
R¹ Alkoxy oder Alkylthio ,
R² Alkyl,

Het Pyridyl, Pyridon, Chinolyl, Pyrimidinyl, Pyrimidinon bedeutet, wobei das heterocyclische Ringsystem gegebenenfalls substituiert ist, A Carbonyloxy, Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, n die Zahlen 0 oder 1 bedeutet, sowie ihre pflanzenverträglichen Säureadditionssalze und Metallkomplexverbindungen und die N-Oxyde der heterocyclischen Verbindungen, und diese Verbindungen enthaltende Fungizide.

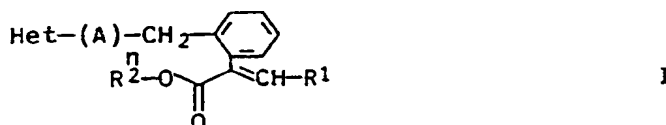
EP 0 350 691 A2

Heterocyclisch substituierte α -Aryl-acrylsäureester und Fungizide, die diese Verbindungen enthalten

Die vorliegende Erfindung betrifft wertvolle neue heterocyclisch substituierte α -Aryl-acrylsäureester mit fungizider Wirkung und Fungizide, die diese Verbindungen enthalten.

Es ist bekannt, Acrylsäuremethylester, z.B. den α -(2-Benzyl-oxyphenyl)- β -methoxyacrylsäuremethylester oder den α -(2-(2-Pyridyl)-oxyphenyl)- β -methoxyacrylsäuremethylester oder den α -(2-(6-Methyl-2-pyridinyl)-oxyphenyl)- β -methoxyacrylsäuremethylester oder den α -(2-Phenoxy-methylphenyl)- β -methoxyacrylsäuremethylester (EP-178 826, 242 070, 242 081) als Fungizide zu verwenden. Ihre fungizide Wirkung ist jedoch unbefriedigend.

Es wurde nun gefunden, daß heterocyclisch substituierte α -Aryl-acrylester der allgemeinen Formel I



in der

R^1 C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Alkylthio bedeutet,

R^2 C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet,

Het Pyridyl, 2-Pyridon-1-yl, 4-Pyridon-1-yl, Chinolyl, Pyrimidinyl, 2-Pyrimidinon-1-yl, 4-Pyrimidinon-1-yl oder 6-Pyrimidinon-1-yl bedeutet, wobei das heterocyclische Ringsystem gegebenenfalls substituiert ist durch Halogen, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_2 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, Aryl, Aryl- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Cyano

A Carbonyloxy, Sauerstoff oder Schwefel bedeutet,

n die Zahlen 0 oder 1 bedeutet, sowie ihre pflanzenverträglichen Säureadditionssalze und Metallkomplexverbindungen und die N-Oxyde der heterocyclischen Verbindungen, eine ausgezeichnete fungizide Wirkung besitzen, die besser ist als die der bekannten Acrylsäuremethylester.

Die in der allgemeinen Formel aufgeführten Reste können beispielsweise folgende Bedeutung haben:

R^1 kann z.B. C_1 - C_4 -Alkoxy (z.B. Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, Butoxy) oder C_1 - C_4 -Alkylthio (z.B. Methylthio, Ethylthio, n- oder iso-Propylthio, Butylthio) sein.

R^2 kann z.B. C_1 - C_4 -Alkyl (z.B. Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec. oder tert.-Butyl) sein.

Het kann z.B. 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 2-Pyridon-1-yl, 4-Pyridon-1-yl, 2-Chinolyl, 3-Chinolyl, 4-Chinolyl, 8-Chinolyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrimidinon-1-yl, 4-Pyrimidinon-1-yl oder 6-Pyrimidinon-1-yl sein, wobei das heterocyclische Ringsystem gegebenenfalls durch einen bis zu drei der folgenden Reste substituiert sein kann:

Halogen (z.B. Fluor, Chlor, Brom), C_1 - C_8 -Alkyl (z.B. Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, n-, iso-, sec.-, tert.- oder neo-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl), C_3 - C_6 -Cycloalkyl (z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl), C_1 - C_2 -Halogenalkyl (z.B. Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Pentafluorethyl), C_1 - C_4 -Alkoxy (z.B. Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butoxy), C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl (z.B. Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Propoxymethyl), Aryl (z.B. Phenyl), Aryl- C_1 - C_4 -alkyl (z.B. Benzyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, 4-Phenylbutyl), C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl (z.B. Acetyl, Ethylcarbonyl, Propylcarbonyl, Butylcarbonyl), C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl (z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl), Cyano, C_1 - C_4 -Alkylthio (z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio).

Der in der allgemeinen Formel I aufgeführte Rest A kann beispielsweise bedeuten: Carbonyloxy, Sauerstoff oder Schwefel.

$(\text{A})_n$ bedeutet für den Fall $n = 0$ eine Einfachbindung.

Bevorzugt werden die Verbindungen mit $n = 1$. Bei $n = 0$ sind die heterocyclischen eine CO-Gruppe enthaltenden Reste in 1-Stellung, d.h. über N an die CH_2 -Gruppe des Phenylrestes gebunden.

Die neuen Verbindungen können durch Umsetzung mit Säuren auch in pflanzenverträgliche Säureadditionssalze der anorganischen oder organischen Säuren überführt werden, wie beispielsweise in Salze der Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Dodecylbenzolsulfonsäure. Die Wirksamkeit der Salze geht auf das Kation zurück, so daß die Wahl des Anions im allgemeinen beliebig ist.

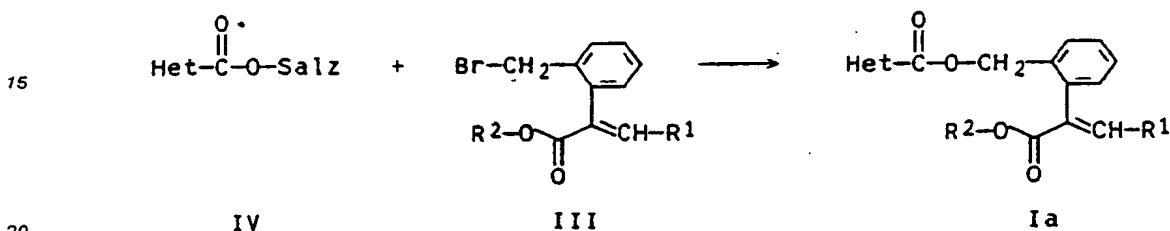
Ferner lassen sich die neuen Verbindungen nach bekannten Methoden in Metallkomplexe überführen.

Das kann durch Umsetzung dieser Verbindungen mit Metallsalzen, z.B. der Metalle Kupfer, Zink, Eisen, Mangan oder Nickel, beispielsweise Kupfer(II)-chlorid, Zink(II)-chlorid, Eisen(III)-chlorid, Kupfer(II)-nitrat, Mangan(II)-chlorid oder Nickel(II)-bromid erfolgen.

Durch Umsetzung der neuen Verbindungen mit Oxidationsmitteln z.B. mit m-Chlorperbenzoesäure erhält man die N-Oxide der heterocyclischen Verbindungen.

Die neuen Verbindungen können beispielsweise nach folgenden Verfahren hergestellt werden:

Die Herstellung der neuen Verbindungen der allgemeinen Formel Ia (Het = Pyridyl, Chinolyl, Pyrimidinyl; A = Carbonyloxy; n = 1; R¹ und R² haben die oben angegebene Bedeutung) erfolgt z.B. durch Umsetzung eines α-(2-Brommethylphenyl)-acrylesters der allgemeinen Formel III mit einem Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz einer heterocyclischen Carbonsäure IV in einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel und gegebenenfalls unter Zusatz eines Katalysators.



Die Herstellung von Carbonsäureestern aus Alkylhalogeniden und Carboxylaten ist an sich bekannt (vgl. z.B. Synthesis 1975, 805).

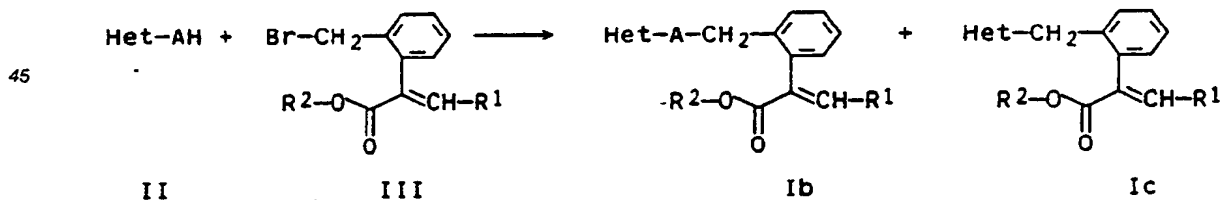
Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel für die Reaktion von III mit IV kommen z.B. Aceton, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dioxan, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, N,N'-Dimethylpropylenharnstoff oder Pyridin in Betracht. Außerdem kann es von Vorteil sein, der Reaktionsmischung einen Katalysator wie z.B. Tetramethylethylendiamin oder Tris-(3,6-dioxaheptyl)-amin zuzusetzen (vgl. dazu J. Org. Chem. 50 (1985) 3717).

Die entsprechenden Umsetzungen können auch im Zweiphasensystem (z.B. Tetrachlorkohlenstoff/Wasser) durchgeführt werden. Als Phasentransferkatalysatoren kommen z.B. Trioctylmethylammoniumchlorid oder Cetyltrimethylammoniumchlorid in Betracht (vgl. Synthesis 1974, 867 und J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 185).

Die heterocyclischen Carboxylate der allgemeinen Formel IV können in bekannter Weise aus den entsprechenden Carbonsäuren mit Basen (z.B. Kaliumhydroxid) in einem inerten Lösungsmittel (z.B. Ethanol) hergestellt werden.

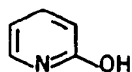
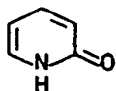
α-Brommethylphenyl-acrylester der allgemeinen Formel III sind bekannt aus DE-35 19 280, DE-35 45 318 und DE-35 45 319.

Zur Herstellung der neuen Verbindungen der allgemeinen Formel Ib (Het = Pyridyl, Chinolyl, Pyrimidinyl; A = Sauerstoff, Schwefel; n = 1, R¹ und R² haben die oben angegebene Bedeutung) werden die heterocyclischen Verbindungen der allgemeinen Formel Het-AH (II) mit α-Brommethylphenylacrylester der allgemeinen Formel III umgesetzt.



Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel Ic (Het = 2-Pyridon-1-yl, 4-Pyridon-1-yl, 2-Pyrimidinon-1-yl, 4-Pyrimidinon-1-yl, 6-Pyrimidinon-1-yl; n = 0; R¹ und R² haben die oben angegebene Bedeutung) entstehen bei der Reaktion der heterocyclischen Verbindungen der allgemeinen Formel Het-OH IIa mit α-Brommethylphenyl-acrylester der allgemeinen Formel III gemäß obiger Reaktionsgleichung.

Eine Verbindung Het-OH z.B. das 2-Hydroxypyridin kann in Form von zwei tautomeren Formen reagieren



5

d.h. als 2-Hydroxypyridin oder 2-Pyridon.

Entsprechend findet die Umsetzung mit der Brommethylverbindung am N oder am O, d.h. in 1-Stellung oder in 2-Stellung statt. Entsprechendes gilt beispielsweise für die Verbindung 4-Pyridon.

Die Endprodukte, die im heterocyclischen Rest die CO-Gruppe im Ring enthalten, sind über N d.h. in 1-Stellung mit der CH₂-Gruppe des Benzylrestes verbunden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel Ic sind konstitutionsisomer zu den entsprechenden Verbindungen der allgemeinen Formel Ib. Die Produktverteilung zwischen Ib und Ic ist abhängig von den Substituenten am Heterocyclus. Der prozentuale Anteil von Ic an der Gesamtausbeute (Ib + Ic) kann zwischen 0 und 100 % betragen.

Die Trennung der Konstitutionsisomeren Ib und Ic in die reinen Verbindungen kann z.B. durch fraktionierte Kristallisation oder durch Chromatographie in der üblichen Weise erfolgen.

Die Umsetzungen zu den Verbindungen Ib und Ic können z.B. in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel (z.B. Aceton, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dioxan, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, N,N-Dimethylpropylenharnstoff oder Pyridin) unter Verwendung einer Base (z.B. Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat) durchgeführt werden. Außerdem kann es von Vorteil sein, der Reaktionsmischung einen Katalysator wie z.B. Tris-(3,6-dioxoheptyl)-amin zuzusetzen (J. Org. Chem. 50 (1985) 3717).

Alternativ kann auch so vorgegangen werden, daß man die Verbindungen der allgemeinen Formel II zunächst mit einer Base (z.B. Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid) in die entsprechenden Natrium- oder Kaliumsalze überführt und diese dann in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel (z.B. Dimethylformamid) mit den α -Brommethylphenyl-acrylestern III zu den entsprechenden Verbindungen der allgemeinen Formel Ib bzw. Ic umsetzt.

Die heterocyclischen Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel Het-(A)_n-H (Het, n und A haben die oben angegebene Bedeutung) sind entweder bekannt oder können durch Verfahren analog zu bekannten Verfahren hergestellt werden. Entsprechende Herstellverfahren sind z.B. beschrieben in: EP 224 217; DE-25 31 035; J. Heterocyclic Chem. 20 (1983) 219; J. Heterocyclic Chem. 24 (1987) 709.

Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel I können aufgrund ihrer C=C-Doppelbindung sowohl als E- als auch als Z-Isomere vorliegen. Sowohl die einzelnen isomeren Verbindungen als auch ihre Gemische werden von der

Erfindung erfaßt und können als Fungizide verwendet werden. Bevorzugt werden die bei der Synthese anfallenden Gemische als Fungizide verwendet.

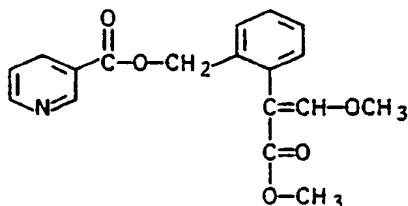
Die folgenden Beispiele sollen die Herstellung der neuen Wirkstoffe erläutern.

Beispiel 1

40

α -[2-(3'-Pyridyl)-carbonyloxymethylphenyl]- β -methoxy-acryl-säuremethylester (Verbindung Nr. 13)

45



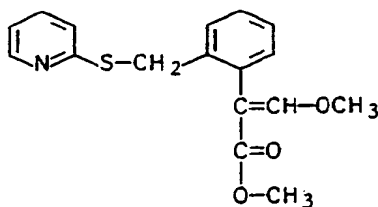
50

12,3 g (0,1 mol) Nikotinsäure und 5,6 g (0,1 mol) Kaliumhydroxid werden in 150 ml Ethanol gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur (20 °C) gerührt. Der ausgefallene, weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und in 300 ml Dimethylformamid suspendiert. Anschließend werden 28,5 g (0,1 mol) α -(2-Brommethylphenyl)- β -methoxy-acrylsäuremethylester zugegeben. Man rührt zwei Stunden bei 110 °C, läßt abkühlen, engt das Reaktionsgemisch ein und nimmt den Rückstand in Methylenchlorid auf.

Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeeengt. Das erhaltene Öl wird an Kieselgel (Cyclohexan:Essigester 5:1) chromatographiert. Man erhält 23,9 g (73 %) der Titelverbindung als farbloses, zähes Öl.

Beispiel 2

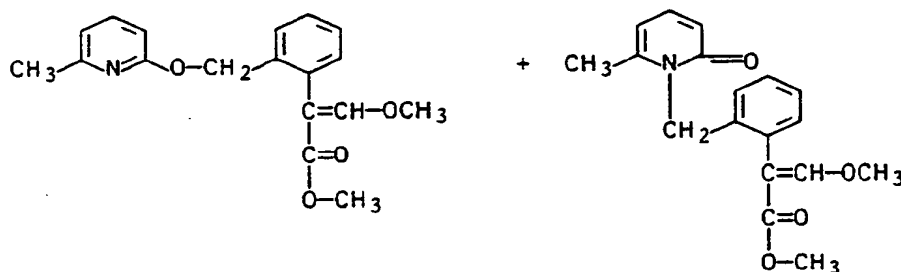
α -[2-(2'-Pyridyl)-thiomethylphenyl]- β -methoxy-acrylsäure-methylester (Verbindung Nr. 53)



11,1 g (0,1 mol) 2-Mercaptopyridin, 28,5 g (0,1 mol) α -(2-Bromomethylphenyl)- β -methoxy-acrylsäuremethylester und 20,7 g (0,15 mol) Kaliumcarbonat werden in 250 ml Dimethylformamid 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch eingeeengt, der Rückstand in Methyl n-chlorid aufgenommen, die organische Phase mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das nach dem Einengen erhaltene Öl wird über Kieselgel (Cyclohexan) filtriert. Man erhält 14,5 g (46 %) der Titelverbindung als farbloses Öl.

Beispiel 3

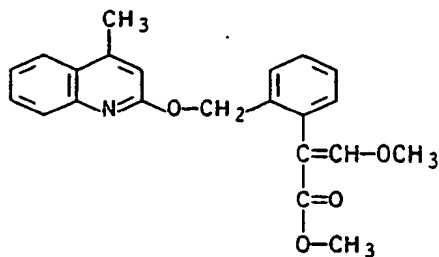
α -[2-(6'-Methyl-2'-pyridyl)-oxymethylphenyl]- β -methoxy-acrylsäuremethylester (Verbindung Nr. 54) und α -[2-(6'-Methyl-2'-pyridon-1'-yl)-methylphenyl]- β -methoxy-acrylsäuremethylester (Verbindung Nr. 248)



10,9 g (0,1 mol) 6-Methyl-2-pyridon, 28,5 g (0,1 mol) α -(2-Bromomethylphenyl)- β -methoxy-acrylsäuremethylester und 20,7 g (0,15 mol) Kaliumcarbonat werden in 250 ml Dimethylformamid 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch eingeeengt, der Rückstand in Methyl n-chlorid aufgenommen, die organische Phase mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das nach dem Einengen erhaltene Öl wird mit Diethylether verrieben. Man erhält 4,7 g (15 %) der Verbindung Nr. 248 in Form farbloser Kristalle. Die Mutterlauge wird eingeeengt und mit Diisopropylether verrieben. Man erhält nun 10,6 g (34 %) der Verbindung Nr. 54 in Form farbloser Kristalle.

Beispiel 4

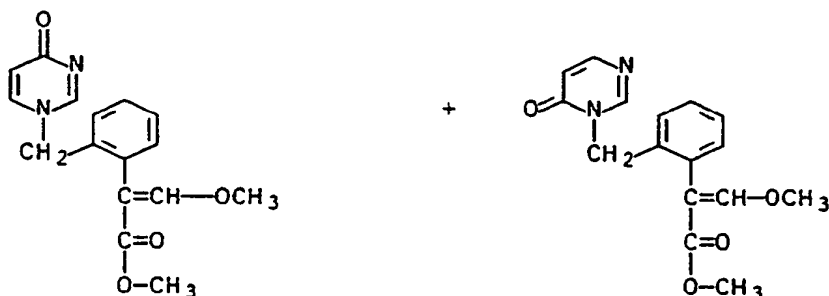
α -[2-(4'-Methyl-2'-chinolyl)-oxymethylphenyl]- β -methoxy-acrylsäuremethylester (Verbindung Nr. 134)



15,9 g (0,1 mol) 4-Methyl-2-hydroxy-quinolin und 4,0 g (0,1 mol) NaOH werden in 150 ml Ethanol gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und in 400 ml Dimethylformamid suspendiert. Anschließend werden 28,5 g (0,1 mol) α -(2-Brommethylphenyl)- β -methoxy-acrylsäuremethylester zugegeben. Man rührt 48 Stunden bei Raumtemperatur, engt das Reaktionsgemisch ein und nimmt den Rückstand in Methylenchlorid auf. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeeengt. Das erhaltene Öl wird an Kieselgel (Cyclohexan:Essigester 5:1) chromatographiert. Man erhält 13,1 g (36 %) der Titelverbindung als farbloses Öl.

Beispiel 5

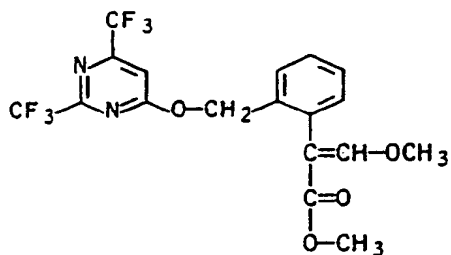
α -[2-(4'-Pyrimidon-1'-yl)-methylphenyl]- β -methoxy-acrylsäure-methylester (Verbindung Nr. 252) und α -[2-(6'-Pyrimidon-1'-yl)-methylphenyl]- β -methoxy-acrylsäure-methylester (Verbindung Nr. 253)



9,6 g (0,1 mol) 4-Pyrimidinon, 28,5 g (0,1 mol) α -(2-Brommethylphenyl)- β -methoxy-acrylsäuremethylester und 20,7 g (0,15 mol) Kaliumcarbonat werden in 250 ml Dimethylformamid 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird vom Niederschlag abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeeengt. Das erhaltene Öl wird an Kieselgel (Methylenchlorid:Methanol 20:1) chromatographiert. Man erhält 6,3 g (21 %) der Verbindung Nr. 253 in Form farbloser Kristalle durch Verreiben mit Diisopropylether und 6,3 g (21 %) der Verbindung Nr. 252 ebenfalls in Form farbloser Kristalle durch Verreiben mit Diethylether.

Beispiel 6

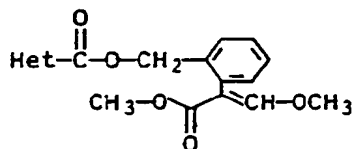
α -[2-(2',6'-Bis-trifluormethyl-4'-pyrimidinyl)-oxymethyl-phenyl]- β -methoxy-acrylsäuremethylester (Verbindung Nr. 202)



23,2 g (0,1 mol) 2,6-Bis-trifluormethyl-4-hydroxypyrimidin, 28,5 g (0,1 mol) α -(2-Brommethylphenyl)- β -methoxy-acrylsäuremethylester und 20,7 g (0,15 mol) Kaliumcarbonat werden in 250 ml Dimethylformamid 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch eingengt, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, die organische Phase mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das nach dem Einengen erhaltene Öl wird über Kieselgel (Cyclohexan) filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man 24 g (55 %) der Titelverbindung in Form farbloser Kristalle.

In entsprechender Weise lassen sich die folgenden Verbindungen herstellen:

Tabelle 1



10 Verbindungen der Formel Ia ($\text{A} = \text{Carbonyloxy}$, $\text{R}^1 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$)
Die Konfigurationsangabe bezieht sich auf die β -Methoxy-acrylestergruppe.

Nr.	Het	Fp. (Isomeres)
15	1 2-Pyridyl	Oel (E)
	2 4-Methyl-2-pyridyl	
	3 4-Fluoro-2-pyridyl	
20	4 4-Chloro-2-pyridyl	
	5 6-Methyl-2-pyridyl	
	6 6-Ethyl-2-pyridyl	
	7 6-n-Propyl-2-pyridyl	
	8 6-iso-Propyl-2-pyridyl	
25	9 6-n-Butyl-2-pyridyl	
	10 6-Chloro-2-pyridyl	
	11 3,6-Dichloro-2-pyridyl	
	12 5-n-Butyl-2-pyridyl	
30	13 3-Pyridyl	Oel (E)
	14 2-Methyl-3-pyridyl	
	15 2-Chloro-3-pyridyl	
	16 2-Fluoro-3-pyridyl	
35	17 4-Chloro-3-pyridyl	
	18 5-Fluoro-3-pyridyl	
	19 6-Chloro-3-pyridyl	
	20 4-Pyridyl	
40	21 2-Methyl-4-pyridyl	
	22 2,6-Dimethyl-4-pyridyl	
	23 2,3-Dimethyl-4-pyridyl	
	24 2-Phenyl-3-methyl-4-pyridyl	
45	25 3-Methyl-4-pyridyl	
	26 2-Ethyl-4-pyridyl	
	27 2-n-Propyl-4-pyridyl	
	28 2-n-Butyl-4-pyridyl	
50	29 2-Chloro-4-pyridyl	
	30 2,6-Dichloro-4-pyridyl	
	31 2-Chinolyl	

55

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Nr.	Het	Fp. (Isomeres)
5	32	3-Chinolyl	105-106°C (E)
	33	4-Chinolyl	
10	34	2-Methyl-4-chinolyl	
	35	2-Ethyl-4-chinolyl	
	36	2-n-Propyl-4-chinolyl	
	37	2-iso-Propyl-4-chinolyl	
	38	2-tert-Butyl-4-chinolyl	
15	39	2-Cyclohexyl-4-chinolyl	
	40	3-Methyl-4-chinolyl	
	41	3-Ethyl-4-chinolyl	
20	42	3-n-Propyl-4-chinolyl	
	43	3-n-Butyl-4-chinolyl	
	44	3-Phenyl-4-chinolyl	
	45	3-Benzyl-4-chinolyl	
25	46	2-Methyl-3-acetyl-4-chinolyl	
	47	2-Phenyl-3-methoxy-4-chinolyl	
	48	2-Methyl-3-cyano-4-chinolyl	
	49	6-Methyl-4-chinolyl	
30	50	6-Chloro-4-chinolyl	
	51	7-Chloro-4-chinolyl	
	52	7-Chloro-8-methyl-3-chinolyl	

35

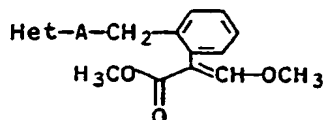
40

45

50

55

Tabelle 2



Verbindungen der Formel Ib ($R^1 = \text{OCH}_3$, $R^2 = \text{CH}_3$ $n = 1$)

Die Konfigurationsangabe bezieht sich auf die β -Methoxy-acrylestergruppe.

Nr.	Het	A	Fp. (°C) (Isomeres)
53	2-Pyridyl	S	Öl (E)
54	6-Methyl-2-pyridyl	O	79-80°C (E)
55	6-Methyl-2-pyridyl	S	Öl (E)
56	6-Ethyl-2-pyridyl	O	
57	6-Ethyl-2-pyridyl	S	
58	6-n-Propyl-2-pyridyl	O	
59	6-n-Propyl-2-pyridyl	S	
60	6-iso-Propyl-2-pyridyl	O	
61	6-iso-Propyl-2-pyridyl	S	
62	6-n-Butyl-2-pyridyl	O	
63	6-n-Butyl-2-pyridyl	S	
64	6-tert.-Butyl-2-pyridyl	O	
65	6-tert.-Butyl-2-pyridyl	S	
66	6-n-Pentyl-2-pyridyl	O	
67	6-n-Pentyl-2-pyridyl	S	
68	6-n-Hexyl-2-pyridyl	O	
69	6-n-Hexyl-2-pyridyl	S	
70	6-Phenyl-2-pyridyl	O	
71	6-Phenyl-2-pyridyl	S	
72	6-Benzyl-2-pyridyl	O	
73	6-Benzyl-2-pyridyl	S	
74	6-Trifluormethyl-2-pyridyl	O	
75	6-Trifluormethyl-2-pyridyl	S	
76	6-Methoxy-2-pyridyl	O	
77	6-Methoxy-2-pyridyl	S	
78	6-Chloro-2-pyridyl	O	88-89 (E)
79	6-Chloro-2-pyridyl	S	
80	3,6-Dimethyl-2-pyridyl	O	
81	3,6-Dimethyl-2-pyridyl	S	
82	3,6-Diethyl-2-pyridyl	O	
83	3,6-Diethyl-2-pyridyl	S	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	Nr.	Het	A	Fp. (°C) (Isomeres)
5				
10	84	4,6-Dimethyl-2-pyridyl	O	
	85	4,6-Dimethyl-2-pyridyl	S	
	86	5,6-Dimethyl-2-pyridyl	O	
	87	5,6-Dimethyl-2-pyridyl	S	
	88	4-Phenyl-6-methyl-2-pyridyl	O	
15	89	4-Phenyl-6-methyl-2-pyridyl	S	
	90	4,6-Diphenyl-2-pyridyl	O	
	91	4,6-Diphenyl-2-pyridyl	S	
	92	3,4-Dichloro-6-methyl-2-pyridyl	O	
20	93	3,4-Dichloro-6-methyl-2-pyridyl	S	
	94	3,4,5-Trichloro-6-phenyl-2-pyridyl	O	
	95	3,4,5-Trichloro-6-phenyl-2-pyridyl	S	
	96	4-Trifluoromethyl-6-methyl-2-pyridyl	O	
25	97	4-Trifluoromethyl-6-methyl-2-pyridyl	S	
	98	3-Acetyl-4,6-dimethyl-2-pyridyl	O	
	99	3-Acetyl-4,6-dimethyl-2-pyridyl	S	
	100	3-Cyano-6-methyl-2-pyridyl	O	135-137 (E)
	101	3-Cyano-6-methyl-2-pyridyl	S	
30	102	3-Cyano-6-ethyl-2-pyridyl	O	177-178 (E)
	103	3-Cyano-6-ethyl-2-pyridyl	S	
	104	3-Cyano-6-n-propyl-2-pyridyl	O	
	105	3-Cyano-6-n-propyl-2-pyridyl	S	
35	106	3-Cyano-6-iso-propyl-2-pyridyl	O	97- 98 (E)
	107	3-Cyano-6-iso-propyl-2-pyridyl	S	117-118 (E)
	108	3-Cyano-6-cyclo-propyl-2-pyridyl	O	118-119 (E)
	109	3-Cyano-6-cyclo-propyl-2-pyridyl	S	
40	110	3-Cyano-6-n-butyl-2-pyridyl	O	
	111	3-Cyano-6-n-butyl-2-pyridyl	S	
	112	3-Cyano-6-tert.-butyl-2-pyridyl	O	124-125 (E)
	113	3-Cyano-6-tert.-butyl-2-pyridyl	S	
	114	3-Cyano-6-cyclo-hexyl-2-pyridyl	O	
45	115	3-Cyano-6-cyclo-hexyl-2-pyridyl	S	
	116	3-Cyano-6-phenyl-2-pyridyl	O	
	117	3-Cyano-6-phenyl-2-pyridyl	S	
	118	3-Methyloxycarbonyl-6-iso-propyl-2-pyridyl	O	
50	119	3-Methyloxycarbonyl-6-iso-propyl-2-pyridyl	S	
	120	3-Ethyloxycarbonyl-6-iso-propyl-2-pyridyl	O	Ö1 (E)
	121	3-Ethyloxycarbonyl-6-iso-propyl-2-pyridyl	S	
	122	3-Cyano-4,6-dimethyl-2-pyridyl	O	122-124 (E)
55				

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	Nr.	Het	A	Fp. (°C) (Isomeres)
10	123	3-Cyano-4,6-dimethyl-2-pyridyl	S	
	124	3,5,6-Trichloro-2-pyridyl	O	
	125	3,5,6-Trichloro-2-pyridyl	S	
	126	5-Trifluoromethyl-2-pyridyl	O	
15	127	5-Trifluoromethyl-2-pyridyl	S	62- 63 (E)
	128	3-Chloro-5-trifluoromethyl-2-pyridyl	O	
	129	3-Chloro-5-trifluoromethyl-2-pyridyl	S	Öl (E)
	130	2-Chinolyl	O	
20	131	2-Chinolyl	S	Öl (E)
	132	3-Methyl-2-chinolyl	O	
	133	3-Methyl-2-chinolyl	S	
	134	4-Methyl-2-chinolyl	O	Öl (E)
25	135	4-Methyl-2-chinolyl	S	
	136	4-Ethyl-2-chinolyl	O	
	137	4-Ethyl-2-chinolyl	S	
	138	4-Phenyl-2-chinolyl	O	
	139	4-Phenyl-2-chinolyl	S	
30	140	6-Methyl-2-chinolyl	O	
	141	6-Methyl-2-chinolyl	S	
	142	6-Chloro-2-chinolyl	O	
	143	6-Chloro-2-chinolyl	S	
35	144	8-Methyl-2-chinolyl	O	
	145	8-Methyl-2-chinolyl	S	
	146	8-Chloro-2-chinolyl	O	
	147	8-Chloro-2-chinolyl	S	
40	148	4-Ethoxycarbonyl-2-chinolyl	O	
	149	4-Ethoxycarbonyl-2-chinolyl	S	
	150	3,4-Dimethyl-2-chinolyl	O	
	151	3,4-Dimethyl-2-chinolyl	S	
45	152	4-Methyl-8-methoxy-2-chinolyl	O	
	153	4-Methyl-8-methoxy-2-chinolyl	S	
	154	4-Phenyl-8-ethoxy-2-chinolyl	O	
	155	4-Phenyl-8-ethoxy-2-chinolyl	S	
50	156	4-Methyl-8-chloro-2-chinolyl	O	
	157	4-Methyl-8-chloro-2-chinolyl	S	
	158	4-Methyl-8-fluoro-2-chinolyl	O	
	159	4-Methyl-8-fluoro-2-chinolyl	S	
	160	4-Chinolyl	O	
55	161	4-Chinolyl	S	

5 Tabelle 2 (Fortsetzung)

	Nr.	Het	A	Fp. (°C) (Isomeres)
10	162	2-Methyl-4-chinoly	O	129-130 (E)
	163	2-Methyl-4-chinoly	S	
	164	2-Trichloromethyl-4-chinoly	O	
	165	2-Trichloromethyl-4-chinoly	S	
15	166	2-Trifluoromethyl-4-chinoly	O	
	167	2-Trifluoromethyl-4-chinoly	S	
	168	2-iso-Propyl-4-chinoly	O	
	169	2-iso-Propyl-4-chinoly	S	
20	170	2-n-Pentyl-4-chinoly	O	
	171	2-n-Pentyl-4-chinoly	S	
	172	2-Phenyl-4-chinoly	O	
	173	2-Phenyl-4-chinoly	S	
25	174	2-Methoxycarbonyl-4-chinoly	O	
	175	2-Methoxycarbonyl-4-chinoly	S	
	176	2,6-Dimethyl-4-chinoly	O	
	177	2,6-Dimethyl-4-chinoly	S	
30	178	2-Methyl-6-chloro-4-chinoly	O	
	179	2-Methyl-6-chloro-4-chinoly	S	
	180	2-Methyl-6-fluoro-4-chinoly	O	
	181	2-Methyl-6-fluoro-4-chinoly	S	
	182	8-Chinoly	O	
35	183	8-Chinoly	S	
	184	2-Methyl-8-chinoly	O	81 (E)
	185	2-Methyl-8-chinoly	S	
	186	5,7-Dichloro-8-chinoly	O	106-107 (E)
40	187	5,7-Dichloro-8-chinoly	S	
	188	4,6-Dimethyl-2-pyrimidinyl	O	
	189	4,6-Dimethyl-2-pyrimidinyl	S	133-134 (E)
	190	4-Trifluormethyl-2-pyrimidinyl	O	
45	191	4-Trifluormethyl-2-pyrimidinyl	S	85- 86 (E)
	192	4,5,6-Trimethyl-2-pyrimidinyl	O	
	193	4,5,6-Trimethyl-2-pyrimidinyl	S	
	194	4-Benzyl-6-methyl-2-pyrimidinyl	O	
50	195	4-Benzyl-6-methyl-2-pyrimidinyl	S	
	196	4-Methyl-6-phenyl-2-pyrimidinyl	O	
	197	4-Methyl-6-phenyl-2-pyrimidinyl	S	
	198	4,6-Dimethyl-5-chloro-2-pyrimidinyl	O	
	199	4,6-Dimethyl-5-chloro-2-pyrimidinyl	S	
55	200	2,6-Dimethyl-4-pyrimidinyl	O	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

5	Nr.	Het	A	Fp. (°C) (Isomeres)
10	201	2,6-Dimethyl-4-pyrimidinyl	S	57-58 (E)
	202	2,6-Bis-(trifluormethyl)-4-pyrimidinyl	O	
	203	2,6-Bis-(trifluormethyl)-4-pyrimidinyl	S	
	204	2-Chloromethyl-6-methyl-4-pyrimidinyl	O	
	205	2-Chloromethyl-6-methyl-4-pyrimidinyl	S	
15	206	2-Methyl-6-chloromethyl-4-pyrimidinyl	O	
	207	2-Methyl-6-chloromethyl-4-pyrimidinyl	S	
	208	2-iso-Propyl-6-methyl-4-pyrimidinyl	O	
	209	2-iso-Propyl-6-methyl-4-pyrimidinyl	S	
20	210	2-iso-Propyl-6-chloromethyl-4-pyrimidinyl	O	
	211	2-iso-Propyl-6-chloromethyl-4-pyrimidinyl	S	
	212	2-cyclo-Propyl-6-chloromethyl-4-pyrimidinyl	O	
	213	2-cyclo-Propyl-6-chloromethyl-4-pyrimidinyl	S	
25	214	2-cyclo-Propyl-6-methyl-4-pyrimidinyl	O	
	215	2-cyclo-Propyl-6-methyl-4-pyrimidinyl	S	
	216	2-Methyl-6-methoxymethyl-4-pyrimidinyl	O	
	217	2-Methyl-6-methoxymethyl-4-pyrimidinyl	S	
30	218	2-iso-Propyl-6-methoxymethyl-4-pyrimidinyl	O	
	219	2-iso-Propyl-6-methoxymethyl-4-pyrimidinyl	S	
	220	2-Phenyl-4-pyrimidinyl	O	
	221	2-Phenyl-4-pyrimidinyl	S	
	222	2,5-Dimethyl-4-pyrimidinyl	O	
35	223	2,5-Dimethyl-4-pyrimidinyl	S	
	224	2-Methylthio-6-trifluoromethyl-4-pyrimidinyl	O	
	225	2-Methylthio-6-trifluoromethyl-4-pyrimidinyl	S	
	226	2-Methylthio-5-chloro-6-trifluoromethyl-4-pyrimidinyl	O	01 (E)
40	227	2-Methylthio-5-chloro-6-trifluoromethyl-4-pyrimidinyl	S	
	228	2-Methylthio-5-n-octyl-6-methyl-4-pyrimidinyl	O	
	229	2-Methylthio-5-n-octyl-6-methyl-4-pyrimidinyl	S	
45	230	2-Methyl-6-trifluoromethyl-4-pyrimidinyl	O	01 (E)
	231	2-Methyl-6-trifluoromethyl-4-pyrimidinyl	S	
	232	2-n-Propyl-6-trifluoromethyl-4-pyrimidinyl	O	81-82 (E)
	233	2-n-Propyl-6-trifluoromethyl-4-pyrimidinyl	S	
50	234	2-iso-Propyl-6-trifluoromethyl-4-pyrimidinyl	O	
	235	2-iso-Propyl-6-trifluoromethyl-4-pyrimidinyl	S	
	236	2-tert.-Butyl-6-trifluoromethyl-4-pyrimidinyl	O	

55

Tabelle 2 (Fortsetzung)

5	Nr.	H t	A	Fp. (°C) (Isomeres)
	237	2-tert.-Butyl-6-trifluoromethyl-4-pyrimidinyl	S	
10	238	2-Methyl-5-chloro-6-trifluoromethyl-4-pyrimidinyl	O	
	239	2-Methyl-5-chloro-6-trifluoromethyl-4-pyrimidinyl	S	
15	240	2-n-Propyl-5-chloro-6-trifluoromethyl-4-pyrimidinyl	O	
	241	2-n-Propyl-5-chloro-6-trifluoromethyl-4-pyrimidinyl	S	
	242	2-iso-Propyl-5-chloro-6-trifluoromethyl-4-pyrimidinyl	O	
20	243	2-iso-Propyl-5-chloro-6-trifluoromethyl-4-pyrimidinyl	S	
	244	2-tert.-Butyl-5-chloro-6-trifluoromethyl-4-pyrimidinyl	O	
25	245	2-tert.-Butyl-5-chloro-6-trifluoromethyl-4-pyrimidinyl	S	
	246	2-Pyrimidinyl	S	Öl (E)
	255	3-Ethylloxycarbonyl-6-cyclopropyl-2-pyridyl	O	Öl (E)
30	256	3-Trifluormethyl-6-isopropyl-2-pyridyl	O	Öl (E)
	257	2-Phenyl-6-trifluormethyl-4-pyrimidinyl	O	109-110 (E)
	258	2-Methylthio-6-difluormethyl-4-pyrimidinyl	O	77- 78 (E)

35

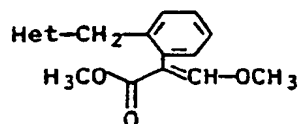
40

45

50

55

Tabelle 3



Verbindungen der Formel Ic ($n = 0$, $R^1 = \text{OCH}_3$, $R^2 = \text{CH}_3$)

Die Konfigurationsangabe bezieht sich auf die β -Methoxy-acrylestergruppe.

Nr.	Het	Fp. (°C) (Isomeres)
247	2-Pyridon-1-yl	103-104 (E)
248	6-Methyl-2-pyridon-1-yl	149-150 (E)
249	3-Cyano-6-methyl-2-pyridon-1-yl	181-183 (E)
250	4-Pyridon-1-yl	144-145 (E)
251	2-Pyrimidinon-1-yl	öl (E)
252	4-Pyrimidinon-1-yl	85- 86 (E)
253	6-Pyrimidinon-1-yl	95- 96 (E)
254	2-n-Propyl-4-trifluormethyl-6-pyrimidinon-1-yl	90- 92 (E)
259	4-Trifluormethyl-2-pyrimidinon-1-yl	219-220 (E)
260	5-Trifluormethyl-2-pyridon-1-yl	öl (E)
261	3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridon-1-yl	113-114 (E)

Tabelle 4:

NMR-Daten ausgewählter Verbindungen aus den Tabellen 1, 2 und 3. Die chemische Verschiebung (δ) wird in ppm relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Als Lösungsmittel dient CDCl_3 .

Verbindung Nr. 1

3.61 (s, 3H); 3.79 (s, 3H); 5.36 (s, 2H); 7.16-7.56 (m, 5H); 7.60 (s, 1H); 7.80 (t, 1H); 8.08 (d, 1H); 8.68 (d, 1H).

Verbindung Nr. 13

3.63 (s, 3H); 3.78 (s, 3H); 5.32 (s, 2H); 7.17-7.55 (m, 5H); 7.60 (s, 1H); 8.28 (d, 1H); 8.76 (d, 1H); 9.21 (s, 1H).

Verbindung Nr. 32

3.64 (s, 3H); 3.80 (s, 3H); 5.37 (s, 2H); 7.21-7.65 (m, 5H); 7.61 (s, 1H); 7.84 (t, 1H); 7.95 (d, 1H); 8.17 (d, 1H); 8.85 (s, 1H); 9.45 (s, 1H).

Verbindung Nr. 53

3.67 (s, 3H); 3.75 (s, 3H); 4.35 (s, 2H); 6.90-7.53 (m, 7H); 7.56 (s, 1H); 8.40 (d, 1H).

Verbindung Nr. 54

2.43 (s, 3H); 3.68 (s, 3H); 3.77 (s, 3H); 5.27 (s, 2H); 6.50 (d, 1H); 6.68 (d, 1H); 7.15-7.55 (m, 5H); 7.60 (s, 1H).

Verbindung Nr. 78

5

3.70 (s, 3H); 3.82 (s, 3H); 5.28 (s, 2H); 6.62 (d, 1H); 6.88 (d, 1H); 7.15-7.55 (m, 5H); 7.58 (s, 1H).

Tabelle 4: (Fortsetzung)

10

Verbindung Nr. 100

2.50 (s, 3H); 3.73 (s, 3H); 3.85 (s, 3H); 5.42 (s, 2H); 6.80 (d, 1H); 7.17-7.69 (m, 4H); 7.65 (s, 1H); 7.74 (d, 1H).

15

Verbindung Nr. 102

1.28 (t, 3H); 2.75 (q, 2H); 3.72 (s, 3H); 3.84 (s, 3H); 5.43 (s, 2H); 6.78 (d, 1H); 7.16-7.64 (m, 4H); 7.60 (s, 1H); 7.73 (d, 1H).

20

Verbindung Nr. 106

1.26 (d, 6H); 2.98 (quin., 1H); 3.72 (s, 3H); 3.84 (s, 3H); 5.44 (s, 2H); 6.79 (d, 1H); 7.18-7.67 (m, 4H); 7.63 (s, 1H); 7.74 (d, 1H).

25

Verbindung Nr. 108

1.05 (m, 4H); 1.96 (m, 1H); 3.72 (s, 3H); 3.85 (s, 3H); 5.35 (s, 2H); 6.83 (d, 1H); 7.16-7.55 (m, 4H); 7.63 (s, 1H); 7.65 (d, 1H).

30

Verbindung Nr. 122

2.42 (s, 3H); 2.43 (s, 3H); 3.71 (s, 3H); 3.86 (s, 3H); 5.38 (s, 2H); 6.67 (s, 1H); 7.14-7.63 (m, 4H); 7.61 (s, 1H).

35

Verbindung Nr. 131

3.68 (s, 3H); 3.75 (s, 3H); 4.60 (s, 2H); 7.08-7.65 (m, 8H); 7.53 (s, 1H); 7.77 (d, 1H); 7.93 (d, 1H).

40

Verbindung Nr. 134

2.60 (s, 3H); 3.68 (s, 3H); 3.79 (s, 3H); 5.43 (s, 2H); 6.75 (s, 1H); 7.13-7.87 (m, 8H); 7.57 (m, 1H).

Verbindung Nr. 162

45

2.65 (s, 3H); 3.69 (s, 3H); 3.80 (s, 3H); 5.16 (s, 2H); 6.57 (s, 1H); 7.20-7.67 (m, 6H); 7.57 (s, 1H); 7.93 (s, 1H); 8.19 (s, 1H).

Verbindung Nr. 184

50

2.80 (s, 3H); 3.72 (s, 3H); 3.79 (s, 3H); 5.39 (s, 2H); 6.85 (d, 1H); 7.16-7.28 (m, 6H); 7.64 (m, 2H); 7.95 (d, 1H).

Verbindung Nr. 186

55

3.68 (s, 3H); 3.79 (s, 3H); 5.42 (s, 2H); 7.16-7.60 (m, 4H); 7.50 (s, 1H); 7.65 (s, 1H); 8.04 (d, 1H); 8.53 (d, 1H); 9.02 (d, 1H).

Verbindung Nr. 202

3.68 (s, 3H); 3.83 (s, 3H); 5.50 (s, 2H); 7.16 (s, 1H); 7.20-7.58 (m, 4H); 7.60 (s, 1H).

5 Verbindung Nr. 224

2.55 (s, 3H); 3.69 (s, 3H); 3.81 (s, 3H); 5.40 (s, 2H); 6.68 (s, 1H); 7.29-7.54 (m, 4H); 7.60 (s, 1H).

Verbindung Nr. 226

10

2.57 (s, 3H); 3.72 (s, 3H); 3.84 (s, 3H); 5.48 (s, 2H); 7.20-7.60 (m, 4H); 7.62 (s, 1H).

Verbindung Nr. 232

15 1.01 (t, 3H); 1.87 (sext., 2H); 2.90 (t, 2H); 3.70 (s, 3H); 3.81 (s, 3H); 5.40 (s, 2H); 6.86 (s, 1H); 7.20-7.58 (m, 4H); 7.60 (s, 1H).

Verbindung Nr. 246

20 3.70 (s, 3H); 3.83 (s, 3H); 4.34 (s, 2H); 6.98 (t, 1H); 7.12-7.58 (m, 4H); 7.60 (s, 1H); 8.52 (d, 2H).

Verbindung Nr. 247

3.64 (s, 3H); 3.84 (s, 3H); 5.08 (s, breit, 2H); 6.05 (t, 1H); 6.56 (d, 1H); 7.07-7.35 (m, 6H); 7.57 (s, 1H).

25

Verbindung Nr. 249

2.20 (s, 3H); 3.71 (s, 3H); 3.88 (s, 3H); 5.26 (s, breit, 2H); 6.11 (d, 1H); 6.81 (d, 1H); 7.15-7.70 (m, 4H); 7.65 (s, 1H).

30

Verbindung Nr. 250

3.56 (s, 3H); 3.80 (s, 3H); 4.87 (s, 2H); 6.05 (d, 2H); 7.10-7.35 (m, 4H); 7.50 (d, 2H); 7.68 (s, 1H).

35 Verbindung Nr. 251

3.67 (s, 3H); 3.85 (s, 3H); 5.03 (s, 2H); 6.22 (m, 1H); 7.21-7.50 (m, 5H); 7.60 (s, 1H); 8.65 (m, 1H).

Verbindung Nr. 252

40

3.53 (s, 3H); 3.79 (s, 3H); 4.87 (s, 2H); 5.96 (d, 1H); 7.09-7.48 (m, 5H); 7.68 (s, 1H); 8.27 (d, 1H).

Verbindung Nr. 253

45 3.64 (s, 3H); 3.80 (s, 3H); 5.03 (s, breit, 2H); 6.44 (d, 1H); 7.17-7.39 (m, 4H); 7.59 (s, 1H); 7.84 (d, 1H); 7.92 (s, 1H).

Verbindung Nr. 254

50 0.88 (t, 3H); 1.68 (sext., 2H); 2.49 (t, 2H); 3.72 (s, 3H); 3.91 (s, 3H); 5.22 (s, breit, 2H); 6.80 (s, 1H); 6.87-7.33 (m, 4H); 7.68 (s, 1H).

Die neuen Verbindungen zeichnen sich, allgemein ausgedrückt, durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

55

Besonders interessant sind die fungiziden Verbindung für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen oder ihren Samen, insbesondere Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Rasen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Obst und Zierpflanzen im Gartenbau, Weinbau sowie Gemüse

- wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse -.

Die neuen Verbindungen sind insbesondere geeignet zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide,
Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen,
5 Podosphaera leucotricha an Äpfeln,
Uncinula necator an Reben,
Puccinia-Arten an Getreide,
Rhizoctonia-Arten an Baumwolle und Rasen,
Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr,
10 Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln,
Helminthosporium-Arten an Getreide,
Septoria nodorum an Weizen,
Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Reben,
Cercospora arachidicola an Erdnüssen,
15 Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen, Gerste,
Pyricularia oryzae an Reis,
Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten,
Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen,
Plasmopora viticola an Reben,
20 Alternaria-Arten an Gemüse und Obst.

Die Verbindungen werden angewendet, indem man die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprüht oder bestäubt oder die Samen der Pflanzen mit den Wirkstoffen behandelt. Die Anwendung erfolgt vor oder nach der Infektion der Pflanzen oder Samen durch die Pilze.

- Die neuen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen,
25 Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der wirksamen Substanz gewährleisten. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfractionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure,
30 Silikate); Emulgiermittel, wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel, wie Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.% Wirkstoff.

- Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,02 und 3 kg Wirkstoff
40 oder mehr je ha. Die neuen Verbindungen können auch im Materialschutz eingesetzt werden, z.B. gegen Paecilomyces variotii.

Die Mittel bzw. die daraus hergestellten gebrauchsfertigen Zubereitungen, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Stäube, Pasten oder Granulate werden in bekannter Weise angewendet, beispielsweise durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen.

- 45 Beispiele für solche Zubereitungen sind:

I. Man vermischt 90 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 53 mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl- α -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

- II. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 131 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gew.-Teilen des Anlage-
50 rungsproduktes und 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

- III. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 162 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylen-
55 oxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

IV. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 246 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280 °C und 10 Gew.-Teilen

des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

V. 80 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 53 werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.

VI. 3 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 131 werden mit 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

VII. 30 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 162 werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.

VIII. 40 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 246 werden mit 10 Gew.-Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

IX. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 53 werden mit 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzol-sulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkoholpolyglykolether, 2 Gew.-Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in diesen Anwendungsformen auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, wie z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden, oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken.

Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise:

- Schwefel,
- Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat,
- Zinkdimethyldithiocarbamat,
- Zinkethylenbisdithiocarbamat,
- Manganethylenbisdithiocarbamat,
- Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat,
- Tetramethylthiuramdisulfide,
- Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat),
- Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
- Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
- N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid;
- Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)phenylcrotonat,
- 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat,
- 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat;
- 5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester
- heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat,
- 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,
- O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat,
- 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol,
- 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,
- 2-Thio-1,3-dithiolo-[4,5-b]-chinoxalin,
- 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester,
- 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol,
- 2-(Furyl-(2))-benzimidazol,
- 2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol,
- N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid,
- N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid,
- N-Trichlormethylthio-phthalimid,
- N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid,
- 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol,

- 2-Rhodanmethylthiobenzthiazol,
 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol,
 4-(2-Chlorphenylhydroazano)-3-methyl-5-isoxazonol,
 Pyridin-2-thio-1-oxid,
- 5 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz,
 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,
 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,
 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilin,
 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid,
- 10 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid,
 N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid,
 2-Methyl-benzoesäure-anilid,
- 15 2-Iod-benzoesäure-anilid,
 N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal,
 Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid,
 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan ,
 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
- 20 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
 N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin,
 N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin,
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol
- 25 N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N-imidazol-yl-harnstoff,
 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon,
 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol,
 α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol,
 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin,
- 30 Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,
 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl)-2-thioureido)-benzol,
 sowie verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat,
 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid,
- 35 Hexachlorbenzol,
 DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,
 DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton,
 DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester,
- 40 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,
 3-[3,5-Dichlorphenyl-(5-methyl-5-methoxymethyl)-1,3-oxazolidin-2,4-dion,
 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylethylhydantoin,
 N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonensäureimid,
 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamid,
- 45 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol,
 2,4-Difluor- α -(1H-1,2,4-triazolyl)-1-methyl-benzhydrylalkohol,
 N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin,
 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol.

50

Anwendungsbeispiele

Als Vergleichswirkstoffe wurden α -(2-Benzyl-oxyphenyl)- β -methoxy-acrylsäuremethylester (A) - bekannt aus DE 3 519 282 - und α -(2-Phenoxy-methyl-phenyl)- β -methoxy-acrylsäuremethylester (B) - bekannt aus DE-35 45 319 -und α -(2-(2-Pyridyl)-oxyphenyl)- β -methoxyacrylsäuremethylester (D) - bekannt aus EP-178 826 - und α -(2-(6-Methyl-2-pyridyl)-oxyphenyl)- β -methoxy-acrylsäuremethylester (C) - bekannt aus EP-242 081 benutzt.

Anwendungsbeispiel 1

Wirksamkeit gegen *Pseudocercospora herpotrichoides*

Weizenpflanzen der Sorte "Frühgold" wurden im Ein-Blatt-Stadium mit wäßrigen Wirkstoffaufbereitungen, die 80 % (Gew.%) Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielten, bis zur Tropfnässe besprüht. 24 Stunden später wurden diese Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Pseudocercospora herpotrichoides* inokuliert. Zur optimalen Entwicklung der Pflanzenkrankheiten wurden die Pflanzen anschließend für 1 Woche in eine Klimakammer mit 16 bis 18 °C und einer rel. Luftfeuchtigkeit >95 % gestellt. Dann wurden die Pflanzen für zwei weitere Wochen im Gewächshaus bei 15 bis 17 °C kultiviert. Die Auswertung erfolgte durch Beurteilung der Symptome am unteren Teil des Pflanzenstengels.

Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß die Verbindungen Nr. 53, 100, 131, 162, 189 und 246 bei der Anwendung als 0,1 %ige Spritzbrühe eine bessere fungizide Wirkung zeigen (90 %) als die bekannten Wirkstoffe A und B (70%).

Anwendungsbeispiel 2

Wirksamkeit gegen Weizenbraunrost

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit Sporen des Braunrostes (*Puccinia recondita*) bestäubt. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden bei 20 bis 22 °C in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden anschließend mit wäßrigen Spritzbrühen, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielten, tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22 °C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 8 Tagen wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß die Verbindungen Nr. 54, 78, 127, 129 und 256 bei der Anwendung als 0,0015 %ige Spritzbrühe eine bessere fungizide Wirkung zeigen (97 %) als die bekannten Hilfsstoffe A, B, C und D (35 %).

Anwendungsbeispiel 3

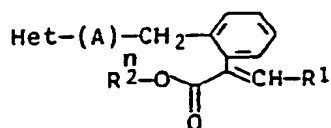
Wirksamkeit gegen *Rebenperonospora*

Blätter von Topfreben der Sorte "Müller Thurgau" wurden mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielt, besprüht. Um die Wirkungskdauer der Wirkstoffe beurteilen zu können, wurden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages 8 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann wurden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* (*Rebenperonospora*) infiziert. Danach wurden die Reben zunächst 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24 °C und anschließend für 5 Tage in einem Gewächshaus mit Temperaturen zwischen 20 und 30 °C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerbruches abermals 16 Stunden in der feuchten Kammer aufgestellt. Dann erfolgte die Beurteilung des Ausmaßes des Pilzausbruches auf den Blattunterseiten.

Das Ergebnis der Versuches zeigt, daß die Verbindungen Nr. 78, 100, 129, 191, 232 und 256 bei der Anwendung als 0,006 %ige Spritzbrühe eine bessere fungizide Wirkung zeigen (100 %) als die bekannten Wirkstoffe C und D (70 %).

55 Ansprüche

1. Heterocyclisch substituierte α -Aryl-acrylester der allgemeinen Formel I,



I

in der

R¹ C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio bedeutet,R² C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

10 Het Pyridyl, 2-Pyridon-1-yl, 4-Pyridon-1-yl, Chinolyl, Pyrimidinyl, 2-Pyrimidinon-1-yl, 4-Pyrimidinon-1-yl oder 6-Pyrimidinon-1-yl bedeutet, wobei das heterocyclische Ringsystem gegebenenfalls substituiert ist durch Halogen, C₁-C₈-Alykl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Aryl, Aryl-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Cyano

A Carbonyloxy, Sauerstoff oder Schwefel bedeutet,

15 n die Zahlen 0 oder 1 bedeutet, sowie ihre pflanzenverträglichen Säureadditionssalze und Metallkomplexverbindungen und die N-Oxyde der heterocyclischen Verbindungen, außer den Verbindungen, in denen

1) A Sauerstoff bedeutet und

Het Pyridyl oder Pyrimidinyl bedeutet, wobei das heterocyclische Ringsystem gegebenenfalls substituiert ist, oder

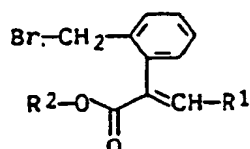
20 Het unsubstituiertes Chinolyl bedeutet oder

2) A Schwefel bedeutet und

Het Pyridyl oder Pyrimidinyl bedeutet, wobei das heterocyclische Ringsystem gegebenenfalls durch Alkyl, Aryl oder Cyano substituiert ist oder

Het unsubstituiertes Chinolyl bedeutet.

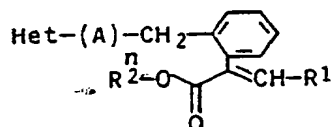
25 2. Verfahren zur Herstellung von heterocyclisch substituierten α-Aryl-acrylestern der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine heterocyclische Verbindung der allgemeinen Formel II Het-(A)_n-H, in der Het, A und n die obengenannten Bedeutungen haben, mit einem α-(2-Brommethylphenyl)-acrylester der allgemeinen Formel III,



III

in der R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben, in einem Verdünnungsmittel in Gegenwart einer Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt.

3. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die von Pilzbefall bedrohten Materialien, Pflanzen, Saatgüter oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge eines heterocyclisch substituierten α-Aryl-acrylesters der allgemeinen Formel I behandelt



I

in der

50 R¹ C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio bedeutet,

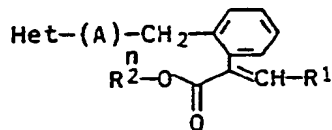
R² C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

Het Pyridyl, 2-Pyridon-1-yl, 4-Pyridon-1-yl, Chinolyl, Pyrimidinyl, 2-Pyrimidinon-1-yl, 4-Pyrimidinon-1-yl oder 6-Pyrimidinon-1-yl bedeutet, wobei das heterocyclische Ringsystem gegebenenfalls substituiert ist durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Aryl, Aryl-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Cyano

A Carbonyloxy, Sauerstoff oder Schwefel bedeutet,

n die Zahlen 0 oder 1 bedeutet, oder mit dessen pflanzenverträglichem Säureadditionssalze und Metallkomplexverbindung oder dem N-Oxyd der heterocyclischen Verbindung.

4. Fungizid, nthalend einen inerten Trägerstoff und eine fungizid wirksame Menge ein s heterocy-
clisch substituierten α -Aryl-acrylesters der allgemeinen Formel I



in der

R^1 C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Alkylthio bedeutet,

R^2 C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet,

Het Pyridyl, 2-Pyridon-1-yl, 4-Pyridon-1-yl, Chinolyl, Pyrimidinyl, 2-Pyrimidinon-1-yl, 4-Pyrimidinon-1-yl oder 6-Pyrimidinon-1-yl bedeutet, wobei das heterocyclische Ringsystem gegebenenfalls substituiert ist durch

Halogen, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_2 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, Aryl, Aryl- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Cyano

A Carbonyloxy, Sauerstoff oder Schwefel bedeutet,

n die Zahlen 0 oder 1 bedeutet, oder dessen pflanzenverträglichem Säureadditionssalze oder Metallkomplexverbindungen oder dem N-Oxyd der heterocyclischen Verbindung.

5. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 Methyl, Het 2-Pyrimidinyl, A Schwefel und n 1 bedeutet.

6. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 Methyl, Het 2-Methyl-4-chinolyl, A Sauerstoff und n 1 bedeutet.

7. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 Methyl, Het 2-Chinolyl, A Schwefel und n 1 bedeutet.

8. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 Methyl, Het 2-Pyridyl, A Schwefel und n 1 bedeutet.

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 350 691 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **89111540.4**

(22) Anmeldetag: **24.06.89**

(51) Int. Cl.5: **C07D 213/80, A01N 43/40, A01N 43/54, A01N 43/42, C07D 213/70, C07D 213/64, C07D 213/79, C07D 213/85, C07D 213/68, C07D 215/22, C07D 215/48**

(30) Priorität: **15.07.88 DE 3823991**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.01.90 Patentblatt 90/03

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

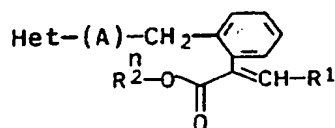
(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **12.06.91 Patentblatt 91/24**

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)**

(72) Erfinder: **Schuetz, Franz, Dr.
Budapester Strasse 45
W-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Kuekenhoechner, Thomas, Dr.
Seidelstrasse 2
W-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: Wild, Jochen, Dr.
An der Marlach 7
W-6705 Deidesheim(DE)
Erfinder: Sauter, Hubert, Dr.
Neckarpromenade 20
W-6800 Mannheim(DE)
Erfinder: Ammermann, Eberhard, Dr.
Sachsenstrasse 3
W-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Lorenz, Gisela, Dr.
Erlenweg 13
W-6730 Neustadt(DE)**

(54) **Heterocyclisch substituierte alfa-Aryl-acrylsäureester und Fungizide, die diese Verbindungen enthalten.**

(57) Heterocyclisch substituierte α -Aryl-acrylsäureester der allgemeinen Formel



in der
R¹ Alkoxy oder Alkylthio,
R² Alkyl,

Het Pyridyl, Pyridon, Chinolyl, Pyrimidinyl, Pyrimidinon bedeutet, wobei das heterocyclische Ringsystem gegebenenfalls substituiert ist, A Carbonyloxy, Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, n die Zahlen 0 oder 1 bedeutet, sowie ihre pflanzenverträglichen Säureadditionssalze und Metallkomplexverbindungen und die N-Oxyde der heterocyclischen Verbindungen, und diese Verbindungen enthaltende Fungizide.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 11 1540

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 244 077 (ICI) * Ansprüche 1,5,8,9 * -- --	1,3,4	C 07 D 213/80 A 01 N 43/40 A 01 N 43/54
Y	DE-A-3 620 860 (BASF) * Ansprüche 1,2 * -- --	1,3,4	A 01 N 43/42 C 07 D 213/70
D,Y	EP-A-0 242 081 (ICI) * Ansprüche 1,7 * -- --	1,3,4	C 07 D 213/64 C 07 D 213/79 C 07 D 213/85
P,X	EP-A-0 278 595 (ICI) * Ansprüche 1,23,24 * -- --	1,3,4	C 07 D 213/68 C 07 D 215/22 C 07 D 215/36
P,X	EP-A-0 299 694 (SCHERING) * Ansprüche 1,4 * -- --	1,3,4	
P,X	EP-A-0 310 954 (BASF) * Ansprüche 1,2,3,4 * -- -- --	1,2,3,4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		15 Februar 91	FINK D.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	